Entwicklung der Anschauungen über die Wertigkeit des Kohlenstoffs

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Eva Grund

aus Charlottenburg

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Februar 1938

Tag der Promotion: 13. Juni 1938

1938

Druck: Triltsch & Huther, Berlin O 17

N 34

Berichterstatter: Prof. Dr. Lockemann

Prof. Dr. Günther

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Mit Genehmigung der Fakultät kommt hier nur ein Teil der ganzen Arbeit zum Abdruck.

Entwicklung der Anschauungen über die Wertigkeit des Kohlenstoffs.

Inhaltsangabe.

Zu Beginn des 19. Jahrhunderts lebte die Atomtheorie wieder auf, und die Ende des 18. Jhdts. bis Anfang des 19. Jhdts. erfolgenden Entdeckungen der wichtigsten quantitativen Gesetze ermöglichten Versuche, die Atomgewichte zu bestimmen. Aus dem Vergleich organischer Verbindungen mit anorganischen entwickelten sich Berzelius' dualistische elektrochemische Theorie der Bindungen, die Radikaltheorie und die Typentheorie; daneben entstand die unitarische Substitutionstheorie von Dumas. Nach der Entdeckung der Gesetzmäßigkeiten homologer Reihen erkannte schon Rochleder i. J. 1852 die Selbstverkettungsfähigkeit des Kohlenstoffs, auf die Kekulé erst i. J. 1858 hinwies, und deren fundamentale Bedeutung Couper hervorhob. Nachdem Frankland einer Reihe von Elementen bestimmte Wertigkeiten als spezifische Eigenschaft zugeordnet hatte, arbeiteten Kolbe und dann auch Buff längst mit bestimmten Vorstellungen über die Wertigkeit des Kohlenstoffs, als sich Kekulé i. J. 1857 als erster Forscher direkt darüber äußerte. Kekulé entwickelte i. J. 1858 Anschauungen über Unterteilung der Valenz.

In dem zum Druck gelangenden Teil der Dissertation wird auf die Entwicklung der Anschauungen über die Wertigkeit olefinischen Kohlenstoffs und über die Konstitution der Olefine eingegangen, weiterhin werden Einzelansichten und kritische Betrachtungen über die Wertigkeitslehre von einer Reihe von Forschern diskutiert. Kekulé vertrat nur scheinbar die starre Vierwertigkeit des Kohlenstoffs, seine Vorstellungen waren durchaus wechselnd. Auf die Temperaturabhängigkeit der Wertigkeit wiesen vor van't Hoff bereits Guldberg und Waage, auch Buff und Clarke hin.

Die Untersuchung der Geschichte der Benzoltheorien ergibt, daß Kekulé unter anderen auch eine sterische Benzolformel aufstellte; für seine bekannte Sechseckformel bestehen äußere Vorbilder, dem Sinne nach ist sie teilweise identisch mit einer vorher von Loschmidt aufgestellten Formel. Andere Forscher schlugen andere Benzolformeln vor und diskutierten Schwingungshypothesen. Wendet man Kekulés Oscillationshypothese auf andere Benzolformeln an, so ergibt sich z. B. aus der Dewarschen Formel eine Kombination der Dewarschen, der Clausschen, der Kekuléschen und der Thieleschen Formel. Die Strukturformeln sind kein eindeutiges Ausdrucksmittel für die Anschauungen über die Wertigkeit aromatischen Kohlenstoffs. Das von verschiedenen Forschern durchgeführte Studium von Triphenylmethyl-derivaten, deren Konstitution lange umstritten war, ergab den Beweis, daß der Kohlenstoff in Bindung mit bestimmten Gruppen von Substituenten auch dreiwertig sein kann.

Noch heute bietet die Valenzbetätigung des Kohlenstoffs, besonders in ungesättigten und aromatischen Verbindungen, viele ungelöste Probleme, und häufig wird auf alte, scheinbar überlebte Vorstellungen zurückgegriffen.

Seite

II. Kapitel, Schluß:

Zur Frage der Priorität der Erkenntnis der Wertigkeit des Kohlenstoffs 7

III. Kapitel:

Die Entwicklung der Anschauungen über die Wertigkeit olefinischen Kohlenstoffs und über die Konstitution der Olefine 9

Die charakteristischen Anschauungen über die Existenzfähigkeit des Methylens und über die Konstitution der Olefine bis Mitte der sechziger Jahre des 19. Jahrhunderts 9

Die Entwicklung der Anschauungen Kekulés über die Wertigkeit olefinischen Kohlenstoffs und über die Konstitution der Olefine 20

IV. Kapitel:

Einzelansichten und kritische Betrachtungen über die Wertigkeit des Kohlenstoffs 30

Ansichten über die Wertigkeit des Kohlenstoffs im Kohlenoxyd . 30

Diskussionen verschiedenster Wertigkeitsstufen des Kohlenstoffs 34

Kritische Betrachtungen der Wertigkeitslehre von Mendelejeff und Clarke und Erkenntnis der Wertigkeit als Funktion der Bedingungen 37

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543925_0137

Zur Frage der Priorität über die Erkenntnis der Wertigkeit des Kohlenstoffs.

Es ist viel darüber gestritten worden und die Meinungen gehen darüber stark auseinander, wem die Priorität zuzusprechen sei über die Erkenntnis der Wertigkeit des Kohlenstoffs.

Die wissenschaftlichen Arbeiten der einzelnen Forscher liegen als Tatbestand vor. Wenn man trotzdem über die Prioritätsfrage so ganz verschiedener Meinung ist, so kann dies also — wie meistens bei Streitfragen — nur daran liegen, daß jeder unter dieser Priorität etwas anderes versteht, daß die ganze Frage eigentlich eine Definitionsfrage ist.

Hat der Forscher die Priorität, der zuerst die Vorstellung der Wertigkeit des Kohlenstoffs bewußt anwandte, so gebührt sie vor allem Kolbe. (Ansicht z. B. von Blomstrand, Chemie der Jetztzeit (1869) (154) und I. A. Wanklyn (132), ebenso von Ad. Claus (134) (165).

Hat dagegen der Forscher die Priorität, der die Erkenntnis dieser Wertigkeit zuerst prägnant in Worte faßte, so gebührt sie Kekulé. (Ansicht von z. B. Anschütz (288).)

Nach Victor Meyer (206) kommt die Priorität einer Idee nicht dem zu, der sie zuerst ausspricht, sondern dem, der ihre ganze Bedeutung und Tragweite erkennt und Konsequenzen daraus zieht. Legt man diese Definition zugrunde, so gebührt die Priorität der Erkenntnis der Wertigkeit des Kohlenstoffs unzweifelhaft Kolbe und Couper.

Die Entwicklung der Vorstellung von der Selbstverkettungsfähigkeit der Kohlenstoffatome liegt vorwiegend in der Entwicklung der Arbeiten über die homologen Reihen. Sie findet sich, allmählich immer deutlicher und bewußter werdend, bei Schiele, Dumas, Gerhardt und Laurent, eindeutig bei Rochleder, sie findet sich auch bei Kolbe, H. L. Buff u. a.

Ausgesprochen wurde die Idee gleichzeitig von Kekulé und von Couper.

wissen: Ist der einfachste Vertreter einer Verbindungsklasse mit zweiwertigem Kohlenstoff, das Methylen, existenzfähig?

Zwar war es, wie angeführt wurde, sowohl Dumas und Péligot als auch Regnault nicht geglückt, dieses Radikal zu erhalten. Aber nach der Ansicht Kolbes und Franklands (51), die damals überzeugt waren, die Alkoholradikale isoliert zu haben, entsteht auch das Methylen sehr oft. Kolbe (56) zählt seine „Elimination zu den gewöhnlichsten Erscheinungen. Im Abscheidungsmoment erleidet dasselbe dann sogleich eine weitere Zersetzung". Kolbe hielt es also zwar für existenzfähig überhaupt, schrieb ihm aber eine kurze Lebensdauer zu.

Zur gleichen Ansicht gelangten Bertholet (74) und Perrot (85) (58) gelegentlich ihrer Versuche zur Darstellung des Methylens.

Auch A. M. Butlerow (51) versuchte, das Methylen zu isolieren. Nachdem die Einwirkung der Alkalimetalle auf Jodmethylen zu keinem Erfolg führten, hoffte er, daß andere Mittel zur Zersetzung geeigneter sein würden (82). Als aber auch die Versuche, das Jodmethylen durch Cu,Hg,Hg+HCl,Cu+H_2O zu zersetzen, negativ ausfielen, schien ihm doch die Existenz des freien Methylens sehr zweifelhaft, und er nahm an, „zwei oder mehrere Moleküle treten im Moment des Freiwerdens zu höheren Gliedern der Reihe zusammen" (98) (99).

Butlerow ist noch von der Existenzfähigkeit des Methylens an sich überzeugt und geht in seinen diesbezüglichen hypothetischen Annahmen nur einen Schritt zurück, indem er nun dem Radikal eine sehr kurze Lebensdauer zuschreibt, wie es auch Kolbe und Perrot getan hatten und auch z. B. Emil Erlenmeyer (45) tat (103).

Die Darstellungsversuche des Methylens, des Anfangsgliedes der Olefinreihe, lieferten also keinen Beweis für die Existenzmöglichkeit zweiwertigen Kohlenstoffs in den Olefinen, und man war in bezug auf deren Konstitution ganz auf Hypothesen angewiesen.

Couper nimmt in den Olefinen ebenfalls zweiwertigen Kohlenstoff an.

Kekulé äußert sich nicht direkt über die Wertigkeit des Kohlenstoffs in den Olefinen, leitet aber diese Körper vom Kohlenoxyd ab.

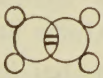
Dies tut auch Kolbe 1860 und sagt (96): „Diese (Äthylen und homologe oder ähnlich zusammengesetzte) Kohlenwasserstoffe derivieren vom Kohlenoxyd C_2O_2*), aus welchem man sie sich dadurch entstanden denken kann, daß für das eine Sauerstoffatom Wasserstoff, für das andere aber ein zusammengesetztes Radikal wie Methyl usw. eingetreten ist. In dem Methylen allein würden zwei Wasserstoffatome als Substitute der zwei Sauerstoffatome anzunehmen sein. Diese Beziehungen erhellen deutlich aus nachstehender Zusammenstellung der betreffenden Formeln:

C_2O_2		Kohlenoxyd
$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} C_2$	oder $C_2 \left\{\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right.$	Äthylen

Wie in ihrer Zusammensetzung so zeigen beide, das Kohlenoxyd (Carbonyl) und das Äthylen, auch in ihrem chemischen Verhalten eine nicht zu verkennende Übereinstimmung. Beide sind zweiatomige Radikale." Man nahm also zunächst das C-Atom in den Olefinen zweiwertig an.

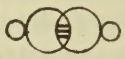
Andersartige Vorstellungen entwickelt Joseph Loschmidt (41) im Jahre 1861 in einer leider sehr wenig beachteten Broschüre (102), betitelt „Chemische Studien. Constitutionsformeln der organischen Chemie in graphischer Darstellung".

Loschmidt ging von der konstanten Vierwertigkeit des Kohlenstoffs in allen seinen Verbindungen aus. Er teilte die von Kekulé angedeutete Vorstellung der „dichteren Lagerung" der Atome in den ungesättigten Verbindungen und führte sie weiter aus. Danach sind z. B. von den 8 Bindestellen der beiden Kohlenstoffatome im Elayl 4 durch Kohlenstoff selbst besetzt, und er gibt dieser Verbindung dementsprechend das Schema



*) Kolbe benutzt noch die kleinen Atomgewichte.

Hier taucht zum ersten Male das durch zwei Striche gekennzeichnete Symbol der Doppelbindung auf, das sich als so zweckmäßig erwies, daß es sich allen Angriffen zum Trotz, bis auf den heutigen Tag behauptet hat. Loschmidt führt auch die dreifache Bindung ein und stellt z. B. das Acetylen durch folgende Formel dar:



Die Annahme, daß sich die Kohlenstoffatome nicht nur einfach sondern auch doppelt und dreifach miteinander verbinden können, ist ein Zugeständnis, das Loschmidt der Hypothese macht, der Kohlenstoff sei in den ungesättigten Verbindungen ebenfalls vierwertig. Die Schreibweise der mehrfachen Bindung drückt nun aber zunächst durchaus nicht das ungesättigte Verhalten der Verbindungen aus, im Gegenteil, sie läßt auf größere Festigkeit schließen. Ein besserer Ausdruck für den ungesättigten Zustand wäre die Darstellung freier Affinitäten oder Lücken, wie sie z. B. Rochleder gewählt hatte. Wollte Loschmidt aber an der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs festhalten, so mußte er die mehrfachen Bindungen schreiben, diesen Zeichen aber neuen Inhalt geben und sie eben als Ausdruck geringerer Festigkeit auffassen. Dies tut er auch, wenn er es auch nicht für nötig hält, den Inhalt des Symbols exact zu definieren. Aber er betont eingangs seiner Arbeit, er nehme an, daß das Volumen des Materiellen selbst in einem festen oder flüssigen Körper verschwindend klein sei gegen die leeren Zwischenräume, welche die kleinsten Teilchen der Materie voneinander trennen, und daß die Atome nur per distance durch Anziehungs- und Abstoßungskräfte aufeinander wirken. Da — seiner Vorstellung nach — das Atom eines einfachen Körpers nach allen Seiten hin gleiche Kräfte besitzt, so kann man es sich als den Mittelpunkt einer Kugel vorstellen, deren Volumen, mit Ausnahme eines verschwindend kleinen Teiles im Zentrum, bloß die Wirkungssphäre der Anziehungs- und Abstoßungskräfte des Atoms bezeichnet.

Die Atome ziehen sich bei ihrer Näherung mit ständig wachsender Affinitätskraft an, die bei einer bestimmten räum-

lichen Nähe ihr Maximum erreicht. Diesen Bindungszustand drückt er in seinen Formeln durch einfache Berührung zweier Kreise aus. Nähern sich die Atome noch mehr, so macht sich außer der Affinität eine abstoßende Kraft bemerkbar, so daß sie jetzt, trotz größerer räumlicher Nähe, weniger fest aneinander haften. Diese noch dichtere Lagerung drückt Loschmidt durch sich schneidende Kreise aus, in die er die mehrfachen Bindungen einzeichnet.

Er stellt sich also die Gesamtaffinität eines Atoms als ein einheitliches Kraftfeld vor, von dem das Atom umgeben ist, und das beim Kohlenstoff — da er konstante Valenz annimmt, — stets vier und nur vier Affinitäten anderer Atome bindet, hat also nicht etwa die Vorstellung der Valenzen als a priori einzelner gerichteter Kräfte.

Nach Loschmidts Vorstellungen können die zwischen zwei Atomen betätigten Kräfte — die Valenzen — verschieden stark sein, je nach der Entfernung der Atome voneinander.

Aus seinen Formeln geht auch die Vorstellung hervor, daß die Valenzen, je nach den Substituenten eines Atoms verschiedene Richtungen haben können.

Mit seinen graphischen Bildern schuf Loschmidt die ersten Formeln, die etwas über die Haftfestigkeit der Atome aneinander aussagen.

Loschmidt ist der erste, der in seinen Formeln gleichzeitig etwas ausdrücken will über die Lagerung der Atome zueinander, über ihre Wertigkeit, über die gegenseitigen Bindungen und über die Festigkeit der Bindungen.

Er diskutiert auch als erster die Ringstruktur des Propylens, dem er das Schema gibt:

und stellt somit im Jahre 1861 die erste cyclische Strukturformel für einen Kohlenwasserstoff auf.

Die Vorstellung mehrfacher Bindungen vertritt ein Jahr nach Loschmidt ebenfalls Erlenmeyer (104): „Wenn man die Annahme, daß sich ein Teil der Affinitäten gleichartiger Atome miteinander verbinden können, konsequent durchführt, so muß man zu dem Schlusse kommen, daß sich auch alle Affinitäten eines Atoms mit allen Affinitäten eines andern gleichartigen Atoms verbinden können. „Zwei C sind fähig, sich mit H in drei verschiedenen Verhältnissen zu verbinden: C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2. In der ersten sind zwei mal eine, in der zweiten zwei mal zwei und in der dritten zwei mal drei Affinitäten des Kohlenstoffs miteinander verbunden." Erlenmeyer nimmt jedoch nicht in allen ungesättigten Körpern mehrfache Bindungen an. Die Äthylidenkonstitution lehnt er ab, aber ob eine Doppelbindung oder eine Verbindung mit Lücken vorliegt, das will er „vor der Hand noch unentschieden lassen, weil die Tatsachen bis jetzt nicht ausreichen, das eine oder das andere wahrscheinlich zu machen." (111) (1863)

Die Annahme mehrfacher Bindungen ist bei Erlenmeyer, ebenso wie sie es bei Loschmidt war, die Konsequenz der Annahme der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs auch in ungesättigten Verbindungen. Sie steht ganz im Einklange mit seinen Vorstellungen über die Substitution, über die er sich später äußert. (115) Er erweitert den Begriffsinhalt der Substitution und sagt darüber: „Bisher hat man nur bei solchen Reaktionen einen doppelten Austausch angenommen, bei denen durch Wechselwirkung zweier Moleküle zwei neue Moleküle entstehen. Ich nehme aber auch bei einer jeden Addition und bei jedem Übergang einer Substanz in eine isomere, Reaktion durch doppelten Austausch an." — „Die Bildung neuer chemischer Verbindungen beruht immer auf vollständiger oder teilweiser Zersetzung vorhandener, mit anderen Worten, alle chemischen Verbindungen werden durch Substitution oder doppelten Austausch gebildet", z. B.

$$CH_3Na + CO_2 \longrightarrow CH_3COONa$$

Die Konsequenz einer solchen Aufassung aller Reaktionen als Substitution ist die Annahme von doppelten Bindungen.

Noch eine weitere Konsequenz ergibt sich aus dieser Auffassung, die Erlenmeyer jedoch nicht in Betracht zieht. Faßt man etwa den Fall

$$H.COOH \longrightarrow CO + H_2O$$

ebenfalls als Substitution auf, so ist dies nur möglich bei der Annahme, daß die beiden bei der H_2O-Abspaltung freiwerdenden Valenzen sich gegenseitig substituieren, daß also zwei Valenzen des vierwertigen C-Atoms sich im Kohlenoxyd gegenseitig intraatomar absättigen in der Weise, daß, wenn man die Doppelbindung als „Zweiring" auffaßt, man hier einen „Einring" anzunehmen hätte. Es ergäbe sich also, daß nicht nur eine Valenz eines Atoms sich mit einer Valenz eines andern gleichartigen oder ungleichartigen Atoms absättigt, sondern auch mit einer Valenz des gleichen Atoms, eine Möglichkeit, die Kekulé später in seinem Lehrbuch in Betracht zieht und ablehnt, „denn es läßt sich nicht verstehen, daß zwei Affinitäten, die demselben Kohlenstoffatom angehören, sich miteinander sollten verbinden können". (129)

Ein Hinweis auf diese Möglichkeit intraatomarer Bindung findet sich später bei Ad. v. Baeyer, (**64**) der in bezug auf den Zerfall

$$HCOOH \longrightarrow CO + H_2O$$

der Ansicht ist, daß „auf den Wasseraustritt keine Bindung erfolgt, wenn man nicht, was eigentlich konsequent wäre, annimmt, daß ungesättigte Affinitäten eines und desselben Atoms sich untereinander sättigen können" (157); diese Ansicht wird dann später von J. U. Nef vertreten.

Allgemein ist nach Erlenmeyer die Wertigkeit, d. h. die Summe von Äquivalenten, welche ein Atom besitzt, konstant, „aber es kann verschiedenen (wohl auch denselben) Elementen gegenüber je nach ihrer spezifischen Affinität, bald die Summe, bald ein verschieden großer Teil dieser Summe zur Wirkung kommen".

Jedenfalls folgt aus der Auffassung aller chemischen Vorgänge als Substitution, daß in Verbindungen nur Kohlenstoffatome mit zwei oder vier einfach gebundenen Substituenten möglich sind, und die i. J. 1863 von Erlenmeyer für mög-

lich gehaltene Ansicht, daß in ungesättigten Körpern an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen Lücken vorhanden sein können, steht damit nicht im Einklang.

Über die Festigkeit doppelter Bindungen im Gegensatz zu der einfacher Bindungen sagt Erlenmeyer nichts, jedoch beschäftigt er sich näher mit den Funktionen der einzelnen Atome in den Verbindungen. Er schreibt den verschiedenen Affinitäten eines mehrwertigen Atoms verschiedene Stärke zu.

Wie sehr Erlenmeyer die Atome als Einzelindividuen betrachtet, geht auch aus dem Ausspruch hervor (105): „Ich glaube, wir können jetzt schon mit ziemlicher Sicherheit behaupten, daß verschiedene stofflich identische Atome in einem Molekül niemals weder in der Verbindung noch auch bei Zersetzungen äußeren Einwirkungen gegenüber absolut identisch funktionieren." Und später sagt er (116): „Die Annahme eines Unterschiedes in der Anziehungsstärke eines polyaffinen Atoms ist, bei Licht betrachtet, nur eine mit den Tatsachen vereinbare weitere Ausführung der Annahme, daß die verschiedenen Elemente verschieden große oder starke Verwandtschaft zueinander haben."

Es ist möglich, daß hier schon Erlenmeyer die Vorstellung von Restaffinitäten vorgeschwebt hat, jedenfalls tritt sie aber nicht deutlich hervor.

Wenn Erlenmeyer jedoch im Jahre 1864 äußert (120): „Ich habe bisher allein gestanden mit der Ansicht, daß ein Unterschied in der Verwandtschaftsstärke der in einem Elemente in atomarer Verbindung vorhandenen Äquivalente existiere. Ich freue mich, daß jetzt auch Lothar Meyer (**54**) in seiner klassischen Schrift (125) „Die modernen Theorien der Chemie", Breslau 1864 S. 109 und 113 diese Annahme wenigstens für „nicht unzulässig erklärt" ", so trifft dies nicht ganz zu.

Anfänge dieser Idee finden sich schon bei Berzelius, (37) der im Jahre 1835 die Ansicht ausspricht, daß, wenn zwei Verbindungen A+B und A+2B existieren, gewöhnlich die beiden B verschieden stark gebunden sind.

Ähnliche Annahmen wie Erlenmeyer äußerte auch schon im Jahre 1861 Butlerow (100): „Von der Verwandtschaftsmenge ist es nötig, ihre Intensität, d. h. die größere oder kleinere Energie, mit welcher dieselbe tätig zu werden strebt,

zu unterscheiden. Diese Intensität ändert sich, je nachdem der Körper auf die eine oder andere Substanz einwirkt, und je nach den Bedingungen, unter welchen diese Einwirkung stattfindet. Es scheint auch, daß wenn bei den mehratomigen Elementen und namentlich bei dem Kohlenstoffe, ein Teil der Verwandtschaft gebunden ist, alle anderen Bedingungen aber gleich bleiben, der freibleibende Teil einen anderen Intensitätsgrad zeigt." — „So lassen auch die vier Wasserstoffatome, welche in dem Sumpfgas unter dem Einfluß der vier Affinitätseinheiten des Kohlenstoffs stehen, sich nicht mit gleicher Leichtigkeit substituieren."

Butlerow betrachtet hiernach auch bei vierwertigem Kohlenstoff die Wertigkeit nicht als bestehend aus vier Valenzen, die gleich starke einzelne Kräfte darstellen, sondern als eine einheitliche Kraft, etwa ein Kraftfeld, das sich je nach den Bedingungen und den Substituenten in verschiedener Weise teilen kann.

Jedoch auf diese subtileren Fragen der Stärke der einzelnen Valenzen näher einzugehen, schien Anfang der sechziger Jahre verfrüht, und auch Butlerow erscheint es ratsam, „von der Verschiedenheit der Affinitätseinheiten fürs erste vollständig abzusehen", war es doch noch viel wichtiger, sich zuerst einmal genauere Vorstellungen über die Konstitution der ungesättigten Verbindungen zu machen. (109)

Über die Konstitution des Äthylens, des Grundkörpers dieser Klasse, hält Butlerow es für „nicht unwahrscheinlich, daß beide Fälle

$$\left.\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\} \text{ und } \left\{\begin{matrix}CH_3\\CH\end{matrix}\right.$$

möglich sind, welche aber von diesen beiden Gruppen wirklich Äthylen darstellt und inwiefern dieselben verschieden sein müssen, ist heutzutage noch schwer mit Sicherheit zu entscheiden". Ganz allgemein hält Butlerow in bezug auf Strukturfragen für wesentlich „die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs und den Umstand, daß derselbe auch mit zwei Affinitätseinheiten wirken, ungesättigte Verbindungen bilden kann". (112) (119).

Ähnliche Vorstellungen hat Johannes Wislicenus (66) über die Isomerie der beiden Milchsäuren (108): „Mit der Erkenntnis der Metamerie der vorläufig als Isomere angenommenen Radikale Äthylen und Äthyliden ist jetzt zugleich auch die der Milchsäuremodifikationen begriffen."

Eine entsprechende Deutung des Isomerieproblems Fumar-Maleinsäure gibt später Rud. Fittig (65), wobei er in der Maleinsäure ein zweiwertiges Kohlenstoff-Atom, in der Fumarsäure Doppelbindung annimmt. (174) (175) (176) (178)

Ähnliche Ansichten über die Betätigung nur zweier Valenzen des C-Atoms vertreten auch Williamson (124), Rochleder (118) und Ad. Würtz (121), der sich äußert: „Alle Welt gibt zu, daß die Atomigkeit der Radikale wechseln kann, daß C_3H_5 bald einatomig, bald dreiatomig sein kann. Woher kommt dies, wenn dort nicht der Kohlenstoff in zwei Zuständen, einmal als zweiatomiger und einmal als vieratomiger existiert?"

Im Jahre 1864 vertritt Alfred Naquet (61) grundlegend neue Ansichten (122) über Wertigkeit. Die vielumstrittene Frage, ob die Valenz konstant oder variabel sei, scheint Naquet „mehr dem Buchstaben als der Sache nach eine Frage zu sein". Er äußert seine Anschauungen über die Natur der Valenz und führt, um sie verständlicher zu machen, folgendes als „grobes Gleichnis" aus, das an Ideen Lemerys (1) (1645—1715) anklingt: „Denkt man sich z. B. an die Atome gewisse hakenförmige Ansätze angebracht, welche zum Einhaken in die entsprechenden Ansätze anderer Atome dienen, und so die Bildung der Verbindungen veranlassen, so ist es einleuchtend, daß die Zahl der an einem Atom angebrachten Häkchen die absolute Atomigkeit dieses Atoms darstellen würde. Wenn nun diese Häkchen nicht die Fähigkeit besitzen, sich ohne Unterschied mit den Ansätzen anderer Körper zu verbinden, so ist es begreiflich, wie die wirksame oder relative Atomicität eines Radikals manchmal hinter seiner absoluten oder wahren Atomicität zurückbleiben kann."

„Es genügt, sich an die durch diese in die Augen springende Hypothese ausgedrückten Gedanken zu halten, um zu verstehen, wie ich dazu gelangt bin anzunehmen, daß die scheinbare Atomigkeit eines Körpers nicht immer seine wirkliche ist,

wie ich ferner es für zulässig halte, daß in einzelnen Fällen die Analogien eines Körpers seine wirkliche Sättigungsfähigkeit zu bestimmen erlauben, selbst, wenn letztere größer als die scheinbare Sättigungscapacität ist."

„Dies ist meines Erachtens bei Sauerstoff der Fall."

Naquet kommt aus Gründen der Analogie zwischen Schwefel und Sauerstoff zu dem Schluß, daß der Sauerstoff seiner engen Verwandtschaft mit Schwefel wegen vierwertig sei, wenn er auch keine Verbindungen des vierwertigen Sauerstoffs nennen kann.

Hätte er konsequenter nach einer Verbindung mit vierwertigem Sauerstoff gesucht, so hätte er darauf kommen können, dem der Theorie so viel Schwierigkeiten machenden Kohlenoxyd die Konstitution

$$C \equiv O$$

zuzuerteilen. Mit dieser Annahme hätte man alle organischen Verbindungen auf vierwertigen Kohlenstoff zurückführen können, und die ganze Streitfrage, ob es auch Verbindungsklassen mit zweiwertigem Kohlenstoff gäbe, wäre von einer neuen Seite her beleuchtet worden. Auf den Gedanken, im CO beide Komponenten als vierwertig anzunehmen, kam Naquet nicht. Ihm ist es so selbstverständlich, daß da die andern Elemente mit wechselnder Wertigkeit auftreten, auch der Kohlenstoff seine Wertigkeit wechseln und sowohl mit zwei als auch mit vier Valenzen wirken köne, daß er gar nicht einmal den Versuch macht, gemäß dem Prinzip der größten Einfachheit alle organischen Verbindungen mit der Annahme vierwertigen Kohlenstoffs zu erklären. Und den andern Forschern blieben Naquets Ideen immerhin so fremd, daß sie diese Lösung ebenfalls nicht sahen.

Wichtig ist bei Naquet auch die Definition der Wertigkeit als Zahl der Haftpunkte, also als Funktion der Atomform. Ähnliche Vorstellungen und Definitionen werden später noch öfter vertreten, z. B. von H. Hübner (69) und Post (171) (1873), von A. Michaelis (166) (167) (82).

Mit Formvorstellungen der Atome arbeitet später auch besonders die Tetraedertheorie.

Die Entwicklung der Anschauungen Kekulés über die Wertigkeit olefinischen Kohlenstoffs und über die Konstitution der Olefine.

Welchen Standpunkt vertrat nun in dieser Streitfrage, ob die Valenz des Kohlenstoffs konstant oder variabel sei, Kekulé, der sich überhaupt als erster über die Wertigkeit des Kohlenstoffs direkt geäußert hatte und dessen Name mit der ganzen Wertigkeitslehre schon deshalb eng verknüpft ist?

Kekulé wird allgemein als starrer Vertreter der konstanten Vierwertigkeit des Kohlenstoffs hingestellt. Es wird jedoch im folgenden gezeigt werden, wie überaus wechselnd und in der Entwicklung begriffen seine Vorstellungen eigentlich sind.

Die Entwicklung von Vorstellungen läßt sich besonders gut zeigen an ihm als einem charakteristischen Typ seiner Zeit, der lebhaft, beweglich und anpassungsfähig genug ist, um diese Entwicklung in sich selber zu erleben und sie zum Ausdruck zu bringen.

Aus diesen angeführten Gründen soll hier ausführlicher auf seine Vorstellungen eingegangen werden.

In seiner Abhandlung aus dem Jahre 1858 „Über die Konstitution und die Metamorphosen chemischer Verbindungen (86) sprach Kekulé direkt nur von der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs, leitete aber die Reihe der Olefine vom Kohlenoxyd ab, worin er das Kohlenstoffatom zweiwertig annahm.

Ein Jahr später kommt in seinem Lehrbuch Bd. I (94) deutlich das Schwanken seiner Ansicht zum Ausdruck. Er ist der Meinung, „daß keine Verbindungen möglich sind, bei welchen ein Teil der Verwandtschaft der die Verbindung zusammensetzenden Atome nicht durch die Verwandtschaft eines andern gebunden ist", läßt also „mit andern Worten nur geschlossene Moleküle als möglich (oder wahrscheinlich) erscheinen; d. h. solche, bei welchen sämtliche Affinitäten der einzelnen Atome gegeneinander gebunden sind". Er hat aber selber Zweifel, ob der Kohlenstoff nur vierwertig sein könne, denn damit ist nicht die Existenz des Kohlenoxyds in Einklang zu bringen. Nach ihm gibt jedoch „die Annahme von der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs von der Zusammensetzung der weitaus größten

Zahl der Kohlenstoffverbindungen eine gewisse Rechenschaft" und „so kann sie wohl als ein der Wahrheit naheliegender Ausdruck betrachtet werden".

Die Zweifel an diesen Vorstellungen werden in Kekulé immer stärker, seine Vorstellungen sind aber noch zu sehr in der Entwicklung begriffen, als daß er schon genaueres über die Konstitution ungesättigter Körper sagen könnte. Als er auf der Naturforscherversammlung in Speyer 1861 über seine Untersuchungen über das Isomerieproblem besonders der Fumar-Maleinsäure zusammenfassend berichtet, gibt er, der mit Couper die Lehre von der Selbstverkettung der Kohlenstoff-Atome aufgestellt und der zuerst die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs ausgesprochen hatte, von dem man also hätte Konstitutionsformeln erwarten dürfen, lediglich empirische Formeln! Über seine Beweggründe dazu sagt er (101): „Zunächst ist man heutzutage, wo fast jeder Chemiker die sogenannten rationellen Formeln in seiner ihm eigentümlichen Weise schreibt, nur dann allgemein verständlich, wenn man sich mit empirischen Formeln begnügt. Der zweite Beweggrund aber ist der, daß es unmöglich ist, gleichzeitig die Beziehungen und Eigenschaften sämtlicher in Rede stehender Substanzen in zugleich einfacher und klarer Weise auszudrücken." Wie unvollkommen ihm die Strukturformeln erscheinen, geht auch aus der Äußerung hervor: „Man sollte aber nie vergessen, daß die chemischen Formeln die Ideen nur ausdrücken, aber nie ersetzen können, und ferner, daß Fälle vorkommen können, in welchen unsere Formeln, schon wegen des Prinzips, welches ihnen als Grundlage dient, die Tatsachen nur in unvollkommener Weise ausdrücken können." Als solche Fälle erscheinen ihm z. B. die Fumar- und Maleïnsäure.

Erst ein Jahr später, im Jahre 1862, sagt er etwas Näheres über die Konstitution dieser Säuren, ohne aber schon seine Vorstellungen auch durch Formeln auszudrücken. Er betrachtet beide Säuren als dehydrogenierte Bernsteinsäuren. Die Bernsteinsäure hat zwei Paare von Wasserstoffatomen, deren jedes an je ein Kohlenstoffatom gebunden ist. Je nachdem, welchem dieser beiden C-Atome die Wasserstoffatome entzogen werden, resultiert die Fumar- oder die Maleinsäure (107) (129).

„An der Stelle des Moleküls" meint er, „wo die beiden Wasserstoffatome fehlen, sind zwei Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffs nicht gesättigt; es ist an dieser Stelle gewissermaßen eine Lücke."

Kekulé wendet hier also Vorstellungen und Ausdruck von Rochleder an, allerdings ohne diesen Forscher zu zitieren*). Diese Annahmen erklären natürlich keineswegs das Jsomerieproblem der beiden Säuren; denn in der Bernsteinsäure haben die beiden in Betracht kommenden Kohlenstoffatome identische Funktionen, und wenn man dem einen oder dem andern Kohlenstoff-Atom die beiden H-Atome entziehen könnte, käme man zu identischen Produkten.

Einige Monate später (110) veröffentlicht Kekulé die gleichen Ideen in der Zeitschrift für Chemie und fügt als Fußnote bei: „Man kann natürlich ebensogut annehmen, die Kohlenstoffatome seien an der Stelle gewissermaßen zusammengeschoben, so daß zwei Atome sich durch je zwei Verwandtschaftseinheiten binden. Es ist dies nur eine andere Form desselben Gedankens." (Vgl. dagegen Erlenmeyer). (111)

Hier identifiziert Kekulé zwei vollkommen verschiedene Hypothesen. Aus diesem Widerspruch geht deutlich sein Zwiespalt hervor; er schwankt zwischen der in seinem Lehrbuch Bd. I (1859) vertretenen Ansicht, daß alle Bindungsstellen der Atome besetzt sein müßten, und der andern Annahme, daß auch Atome mit freien Verwandschaftseinheiten möglich sind. Als dann im Jahre 1864 die Frage der Konstanz oder des Wechsels der Wertigkeit besonders aktuell ist, äußert sich dazu Kekulé. Nach ihm rührt (117) „eine große Verwirrung von der Definition her, welche man von der Atomigkeit geben wollte. Statt unter den verschiedenen Werten den zu wählen, der am besten d. h. am einfachsten und vollständigsten alle Verbindungen erläutert, glaubte man, die Atomicität als das größte Äquivalent oder das Maximum des Sättigungsvermögens definieren zu können".

Während er im Jahre 1859 die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs als einen „der Wahrheit naheliegenden Ausdruck" betrachtete, hält er jetzt die Valenz für eine „Fundamentaleigen-

*) Daß er die Arbeiten Rochleders kennt, geht hervor aus Lehrbuch II, S. 249 § 1370. (1866)

schaft der Atome", welche konstant und unveränderlich sein muß wie das Atomgewicht selbst. Aber wenn er jetzt auch der Wertigkeit eine andere Definition zugrunde legt als früher und die Wertigkeit als konstant betrachtet, ist er doch der Ansicht, daß in allen atomistischen Verbindungen die Affinitätseinheiten eines Atoms „ganz oder teilweise gesättigt" sind. Den früheren Standpunkt, daß alle Affinitätseinheiten gesättigt sein müßten, daß man nur geschlossene Moleküle annehmen dürfe, hat er also verlassen.

Seine scheinbar so starre Auffassung der Wertigkeit des Kohlenstoffs ist also im Grunde weniger starr als früher. Warum betont er hier mit soviel Nachdruck wie nie zuvor, daß der Kohlenstoff vierwertig und nur vierwertig sei?

Vielleicht versteht man dies am besten, wenn man annimmt, daß es ihm wesentlich gar nicht nur um die Wertigkeit des Kohlenstoffs an sich geht, sondern vor allem wohl um die Priorität einer Erkenntnis, deren ungeheure Tragweite er anfangs nicht entfernt ermessen konnte, die aber für die gesamte organische Chemie eine fundamentale Bedeutung gewann, nämlich die Erkenntnis der Wertigkeit des Kohlenstoffs.

Andere Forscher hatten bereits vor Kekulé — bewußt oder unbewußt, jedenfalls unausgesprochen — damit gearbeitet. Kolbe hatte mit bestimmten Vorstellungen über die Wertigkeit des Kohlenstoffs gearbeitet. Buff hatte vor Kekulés Ausspruch über die Wertigkeit den Kohlenstoff als 1-, 2-, 3- und 4-wertig angesehen. Couper hatte ihn etwa gleichzeitig als zwei- und vierwertig erkannt und dies ausgesprochen. Kekulé selber hatte ihn von Anfang an als vierwertig bezeichnet, und, weil er sich später als Schöpfer der Erkenntnis der Wertigkeit des Kohlenstoffs fühlte und als solcher anerkannt werden wollte, klammerte er sich fest an das zuerst von ihm ausgesprochene Wort: „Der Kohlenstoff ist in allen seinen Verbindungen vierwertig."

So betrachtet erscheint es als kein Zufall, daß er sich mit soviel Nachdruck wie nie bisher für die konstante Vierwertigkeit einsetzt in derselben Arbeit, in der er sich selber zum ersten Mal als den Urheber der Wertigkeitslehre hinstellt. An dem von ihm zuerst geprägten Wort hält er auch weiterhin

fest, so sehr seine Vorstellungen auch in der Entwicklung begriffen sind und sich dauernd ändern. Und das kann er durchführen, weil das Wort nicht eindeutig ist, sondern er ihm beliebig einen verschiedenen Sinn unterstellen kann und auch unterstellt.

Insofern steckt in allen seinen im Laufe der Jahre erschienenen Äußerungen doch eine gewisse Konsequenz, allerdings eine ganz andere, als sie Erlenmeyer (123) und R. Anschütz (292) vergeblich bei ihm suchen.

Welche Gründe haben Kekulé wohl dazu bewogen, seine Ansicht, daß nur „geschlossene Moleküle" existenzfähig sind, aufzugeben?

Vielleicht ist er durch die intensive Beschäftigung mit dem Problem der Isomerie Fumarsäure-Maleïnsäure einerseits, dem Problem der Konstitution des Benzols andererseits, dazu gelangt.

Das Benzol verhält sich durchaus nicht wie ein ungesättigter Körper, wodurch es weitgehend wahrscheinlich wird, daß alle Affinitäten des C gebunden sind, der Kohlenstoff also vierwertig ist. Diese vier Affinitäten kann Kekulé in seiner Formel nicht anders unterbringen (208), als mit Hilfe der Hypothese von abwechselnd doppelten und einfachen Bindungen. Nimmt er aber das Vorhandensein doppelter Bindungen im Benzol an, in diesem weitgehend gesättigten Körper, so wird er bedenklich, dieselbe Annahme zu machen für olefinische Körper, die sich ganz anders und tatsächlich ungesättigt verhalten.

Dies tritt besonders deutlich hervor in dem 1866 erschienenen II. Teil seines Lehrbuches (129). Hier diskutiert er für die Konstitution der ungesättigten Körper zwei Möglichkeiten: die mehrfache Bindung und die Bindung mit freien Verwandtschaftseinheiten. A priori hat nach ihm weder die eine noch die andere Annahme eine überwiegende Wahrscheinlichkeit, „es ist jedoch wahrscheinlich, daß beide Arten von Vereinigungsweise vorkommen; und man sieht so die Möglichkeit isomerer Substanzen ein, deren Verschiedenheit darauf beruht, daß in der einen Verwandtschaftseinheiten der Kohlenstoffatome nicht gesättigt sind, während sich in der anderen die Kohlenstoffatome in dichterer Bindung befinden". Kekulé

hält es für möglich, ja, für wahrscheinlich, „daß manche Körper, für welche nach dem jetzigen Stand unserer Kenntnisse die Hypothese der dichteren Bindung der Kohlenstoffatome eine größere Wahrscheinlichkeit hat, durch die Fortschritte der Wissenschaft als Verbindungen mit freien Verwandtschaftseinheiten erkannt werden".

Die Vorstellungen über die Wertigkeit der Atome fanden ihren Ausdruck in den verschiedenen Formeln. Aus Gründen der Anschaulichkeit begann man Mitte der sechziger Jahre auch räumliche Modelle zu konstruieren.

In Bd. II (1866) seines Lehrbuchs benutzt Kekulé eine von seinen früheren graphischen Formeln abweichende Formel (§ 1588), worin er das Kohlenstoffatom rund und die vier von ihm ausgehenden Valenzen als von ihm ausgehende Linien darstellt:

Dieselbe Vorstellung liegt dem Modell zugrunde, das Dewar (75) 1867 bringt, worin er die vier Wertigkeiten des C-Atoms als Stäbe symbolisiert, die von einer Kugel, dem Kohlenstoff-Atom, ausgehen (137). Dies Modell ist jedoch nur scheinbar sterisch, denn die Valenzstäbe Dewars liegen in einer Ebene.

Nach Kekulé (139) ist das ein großer Nachteil, denn „zahlreiche Verbindungsverhältnisse können nicht wiedergegeben werden, es sei denn, daß man die Linien, welche die Verwandtschaftseinheiten ausdrücken, je nach Bedürfnis willkürlich stellt oder umbiegt".

Nach dem damaligen Stande der Chemie wußte man nichts über die wirkliche Richtung der Valenzen. Dieses „Umbiegen" war also eigentlich nicht willkürlicher als die Hypothese des Modells, daß die Valenzen symmetrisch in einer Ebene des C-Atoms verteilt seien. In jeder Hypothese über die Richtung der Valenzen mußten Willkürlichkeiten stecken.

Nach Kekulé erhält man ein vollkommeneres Modell, wenn man die vier Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffs, statt sie in eine Ebene zu legen, in der Richtung hexaedrischer

Achsen so von der Atomkugel auslaufen läßt, daß sie in Tetraederebenen endigen. Gemäß dem Prinzip der größten Einfachheit nimmt also Kekulé an, daß die vier Substituenten des Kohlenstoffatoms völlig symmetrisch angeordnet sind und in den Ecken eines um das C-Atom konstruiert gedachten Tetraeders sitzen. Er sagt: „Ein derartiges Modell gestattet das Binden von 1, 2 und 3 Verwandtschaftseinheiten, und es leistet, wie mir scheint, alles, was ein Modell überhaupt zu leisten imstande ist."

Dieses Tetraedermodell ist der starrste Ausdruck für die starrsten Formen der Vorstellungen über die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs. Es enthält eine Reihe hypothetischer Annahmen, denn es sagt gleichzeitig aus, daß die Kohlenstoff-Valenzen stets und in allen Verbindungen, also unabhängig von den Substituenten, gleich stark sind, daß sie eine ganz bestimmte Richtung haben und ihre Richtung in keiner Weise ändern können.

Diese Hypothesen stehen im Gegensatz zu den früher von Kekulé ausgesprochenen Anschauungen, wonach auch die nicht mit Hauptvalenzen aneinander gebundenen Atome eines Moleküls sich gegenseitig beeinflussen, daß nicht alle Atome gleich fest gebunden sind, und besonders auch zu den im Jahre 1858 geäußerten Vorstellungen über den Mechanismus chemischer Reaktionen, die eine Umrichtung der Valenz während der Reaktion annehmen. Legt Kekulé für die Deutung des Reaktionsmechanismus das Tetraedermodell zugrunde, so muß er als Zwischenstufe der Reaktionen freie Radikale annehmen, eine Auffassung, die er seiner Zeit als „offenbar irrig" ablehnte.

Kekulé selber schätzte sein Tetraedermodell als ein pädagogisches Hilfsmittel von Belang; jedoch scheint er es wohl als ein nur recht grobes Bild zu bewerten, denn er verfolgt diese Idee nicht weiter, steht vielmehr den von andern Forschern daraus gezogenen Konsequenzen recht skeptisch gegenüber (177) und äußert später auch viel weniger starre Vorstellungen über das Wesen der 4 Valenzen.

Anderen Forschern erschien die Theorie des Tetraeders bedeutungsvoller, und sie verfolgten sie weiter. Van't Hoff (87) deutete 1. J. 1874 (172) die optischen Isomerien mit Hilfe der Tetraedertheorie in einer in holländischer Sprache er-

schienenen Broschüre unter dem Titel: „Vorschlag zur Ausdehnung der gegenwärtig in der Chemie gebrauchten Strukturformeln in den Raum nebst einer damit zusammenhängenden Bemerkung über die Beziehung zwischen dem optischen Drehvermögen und der chemischen Konstitution organischer Verbindungen." (Übersetzt von Ernst C o h e n (269)). Damit wurde van't H o f f zum Begründer der Stereochemie. Gleichzeitig wurden die optischen Isomerien in gleicher Weise von J. Achille L e B e l (79) gedeutet (173).

Ad. v. B a e y e r gründete im Jahre 1885 auf die Tetraedervorstellung seine Spanungstheorie (194).

Eine wichtige Stütze für die Ansicht, daß der Kohlenstoff nicht immer vierwertig sei, bildete eine im Jahre 1859 erschienene Arbeit von H a r n i t z - H a r n i t z k y (Paris) (95). Sie erhielten aus Phosgen und Acetaldehyd eine Verbindung, der sie die Zusammensetzung C_2H_3Cl zuschrieben und die sich als verschieden herausstellte von einem Körper der gleichen Zusammensetzung, den R e g n a u l t 1835 (35) aus Elayl dargestellt hatte. Eine solche Isomerie konnte man sich nur dadurch verständlich machen, daß man das halogentragende Kohlenstoffatom für zweiwertig ansah und also folgende Formen annahm (155) (158):

$$H_2C = CHCl \qquad CH_3 - C - Cl$$

Mit dieser Arbeit beschäftigte sich eingehend K e k u l é in der Zeit um 1870 und prüfte sie nach. Durch dieses Studium gelangt die Entwicklung seiner Vorstellungen über die Wertigkeit zu einer neuen Stufe.

Das experimentelle Resultat dieser Untersuchungen K e k u l é s ist, daß das Chloraceten „neben anderen merkwürdigen Eigenschaften auch die der Nichtexistenz" besitzt. Über die Bedeutung dieses Isomerieproblems sagt er, man nahm an, das Chloraceten „könne nur so konstituiert sein, daß es neben einem vierwertigen Kohlenstoff einen zweiwertigen Kohlenstoff enthalte, oder was dasselbe sagt, einen Kohlenstoff mit zwei ungesättigten Verwandtschaftseinheiten" und „wenn ein so einfacher Fall notwendig zur Annahme zweiwertigen Kohlenstoffs führt, so ist dieselbe Annahme auch in komplizierteren Fällen zum mindesten zulässig".

Nach diesem Ausspruch hat Kekulé seine letzte Definition der Wertigkeit des Kohlenstoffs aufgegeben, denn hiernach ist Kohlenstoff mit zwei ungesättigten Verwandtschaftseinheiten zweiwertig, in dem II. Bande seines Lehrbuchs dagegen hatte er in sehr vielen Verbindungen freie Verwandtschaftseinheiten angenommen, ohne jedoch für die ungesättigten Kohlenstoffatome eine geringere Wertigkeitsstufe als vier zuzulassen.

Aber da er jetzt Verbindungen mit freien Verwandtschaftseinheiten für äußerst unwahrscheinlich hält, kann er nun den Kohlenstoff darin auch als zweiwertig bezeichnen, ohne sein Wort, daß der Kohlenstoff konstant vierwertig sei, widerrufen zu müssen. Kekulés Definition der Valenz sowohl als auch seine Ansichten über die Struktur der ungesättigten Körper haben also eine grundlegende Änderung erfahren, wenn er dies auch selber nicht in dieser Weise ausspricht.

Da er auch jetzt die Möglichkeit der Existenz von Verbindungen mit freien Verwandtschaftseinheiten nicht in Abrede stellt, hält er also damit jetzt auch zweiwertigen Kohlenstoff immerhin für möglich und nähert sich also den von ihm 1858 zum Ausdruck gebrachten Vorstellungen. Daß er die Wertigkeit jetzt wieder, wie 1858, als Substitutionswert auffaßt, geht auch aus dem 1871 geschriebenen Artikel über „Äquivalent und Äquivalenz" (164) hervor, wo er sich äußert: „Man sagt also z. B., das Chlor, Brom und Jod sind, wie der Wasserstoff einwertig, d. h. ein Atom dieser Elemente ist äquivalent oder gleichwertig mit einem Atom Wasserstoff." — In der Arbeit „Über einige Kondensationsprodukte des Aldehyds" (168) publiziert Kekulé eine Schwingungstheorie der Valenz und definiert: „Was man in der Chemie durch Wertigkeit (oder Atomigkeit) bezeichnet, gewinnt jetzt eine mehr mechanische Bedeutung. Die Wertigkeit ist die relative Anzahl der Stöße, welche ein Atom in der Zeiteinheit durch andere erfährt." Er erläutert: „Zwei Atome des vierwertigen Kohlenstoffs prallen, wenn sie wie wir jetzt sagen, durch eine Verwandtschaft gebunden sind, in der Zeiteinheit, — also in der Zeit, in welcher der einwertige Wasserstoff seine Bahn einmal zurücklegt — einmal aneinander; sie stoßen in derselben Zeiteinheit noch mit drei anderen Atomen zusammen. Kohlenstoff-

atome, die wir jetzt doppelt gebunden nennen, prallen in der Zeiteinheit zweimal aneinander und erleiden in der Zeiteinheit nur zwei Stöße durch andere Atome usw."

Auch nach dieser Definition wird die Wertigkeit als Substitutionswert aufgefaßt, und Kohlenstoffatome, die in der Zeiteinheit nur zwei Stöße erleiden, also etwa das C-Atom im CO, wären demnach zweiwertig.

Während hiernach ungesättigte Atome eine geringere Wertigkeit haben, kommt Kekulé nach einigen Jahren doch wieder zu anderen Ansichten über die Wertigkeit, die sich seinen Ansichten Mitte der sechziger Jahre nähern. In seinem Vortrag über „Die wissenschaftlichen Ziele und Leistungen der Chemie" (177) deutet er wiederum die Wertigkeit kinetisch: „Vielleicht darf die Bewegung der Atome als eine schwingende aufgefaßt werden in der Weise, daß die in der Zeiteinheit ausgeführte Anzahl von Schwingungen gerade den chemischen Wert darstellt und daß in functioneller Schwingung befindliche und vielleicht aneinander anprallende Atome in chemischer Bindung erscheinen. Dann würde der chemische Wert der Atome mit noch größerer Wahrscheinlichkeit als bisher als ein konstanter zu betrachten sein. Man würde immerhin sich vorstellen können, daß mehrwertige Atome bei Temperaturen, die für die betreffenden Substanzen ultraheiß genannt werden können, während einer oder auch mehrerer Schwingungsphasen mit keinem Atom zusammentreffen, indem sie einen Teil ihrer Bewegungsenergie der Molekularbewegung hinzufügen; eine Auffassung, die mit der jetzigen Vorstellung ungesättigter Verwandtschaftseinheiten zusammenfiele."

Da er jetzt nicht mehr, wie vorher, die Wertigkeit als Zahl der Zusammenstöße eines Atoms mit andern in der Zeiteinheit definiert, sondern als Zahl der Schwingungen eines Atoms in der Zeiteinheit, bleibt die Wertigkeit konstant auch bei ungesättigten Valenzen. Während er aber, trotzdem er ungesättigte Verwandtschaftseinheiten annahm, Mitte der sechziger Jahre die Wertigkeit als „Fundamentaleigenschaft der Atome" bezeichnete, scheint ihm jetzt die Wertigkeit nur „mit noch größerer Wahrscheinlichkeit als bisher" konstant zu sein, er spricht sich jetzt also nicht unbedingt für Konstanz der Valenz aus.

IV. Kapitel.

Einzelansichten und kritische Betrachtungen über die Wertigkeit des Kohlenstoffs.

Ansichten über die Wertigkeit des Kohlenstoffs im Kohlenoxyd.

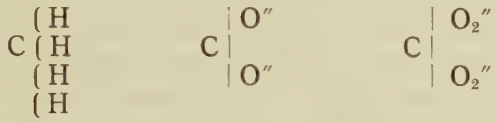
Voraussetzung für die Entwicklung der Vorstellungen über die Wertigkeit des Kohlenstoffs waren seit Beginn der sechziger Jahre die Annahmen der Atomgewichte C = 12 und O = 16. Aber wenn auch alle Tatsachen mit diesen Annahmen im Einklang standen, so tauchten doch noch Zweifel an der Richtigkeit dieser Atomgewichte auf, und die frühere Vorstellung der Doppelatome wirkte noch nach, denn sie ist zwar nicht die einfachste Vorstellung, hatte sich aber auch nicht als falsch erwiesen. So äußerte Erlenmeyer i. J. 1863 (113):

„Ich glaube, man könnte die Ansicht, daß Kolbe eine gewisse Berechtigung hat, ein Atom Kohlenstoff als C_2 zu schreiben, verteidigen. Wir wollen ganz absehen von dem Umstand, daß es noch keineswegs ein absolut feststehendes Faktum ist, daß 12 Gewichtsteile Kohlenstoff ein Atom ausmachen." — „Es könnte immerhin noch sein, daß sechs Gewichtsteile Kohlenstoff ein 3-äquivalentiges Atom bildeten und daß es noch gelingen könnte, eine Verbindung von der Zusammensetzung CH_3 oder CCl_3 (C = 6) oder eine zwischen diesen liegende darzustellen. Das jetzige C^{IV} repräsentierte dann eine Verbindung, in welcher zwei Atome Kohlenstoff so miteinander vereinigt wären, daß ein Äquivalent des einen Atoms zusammenhinge mit einem Äquivalent des anderen Atoms. Das Kohlenoxyd wäre dann vielleicht

$$C_2O = \begin{matrix} (C & O) \\ (CC) &) \\ (CC) &) \\ C) & O) \end{matrix}$$

Durch die Annahme von C = 6 versucht also Erlenmeyer auch im Kohlenoxyd den Kohlenstoff als mit derselben Wertigkeit wirkend anzunehmen wie in anderen Verbindungen.

Dasselbe versucht i. J. 1866 James Alfred Wanklyn (63) durch Änderung des Atomgewichts des Sauerstoffs, wobei er das Atomgewicht des Kohlenstoffs C = 12 bestehen läßt (133). Er nimmt, wie früher Couper, an, daß Stauerstoff O = 8 und zweiwertig sei und stellt die Formeln auf:



Die Ansicht, daß das Atomgewicht des Sauerstoffs O = 8 sei, wurde später von Wanklyn wieder verlassen, jedoch führten ihn seine weiteren Forschungen dazu, das Atomgewicht des Kohlenstoffs C = 12 anzuzweifeln. J. A. Wanklyn und W. I. Cooper trennen im Jahre 1894 (220) die Bestandteile des russischen Kerosens durch sorgfältige fraktionierte Destillation und erhalten dadurch Fraktionen von einheitlichem Siedepunkt, deren Dichte den Formeln entpricht $C_{7,5}H_{15}$, $C_{8,5}H_{17}$ usw. Sie schließen aus ihren Untersuchungen, daß das Atomgewicht des Kohlenstoffs halbiert werden müsse und daß C = 6 sei. Durch seine weiteren Untersuchungen über dieselben Körper (219) glaubt Wanklyn bewiesen zu haben, daß C = 6 und dreiwertig sei. Entsprechend diesen Annahmen erteilt er dem Kohlenoxyd die Formel

Aus der Annahme dreiwertigen Kohlenstoffs würde sich ergeben, daß man Verbindungen vom Typus CH_3 zu erwarten hätte. Daß solche Körper nicht existieren, erklärt Wanklyn mit der Neigung des Kohlenstoffs, sich mit sich selbst zu verbinden.

Diesen Ansichten Wanklyns wurde jedoch lebhaft widersprochen, Odling (53) und Friedel (56) weisen

darauf hin, daß die Fraktionierung keine Sicherheit bietet für die Einheitlichkeit der Fraktionen.

Jedoch auch ohne die Atomgewichte zu ändern, versuchte man, durch andere Hypothesen die Konstitution des Kohlenoxyds so zu deuten, daß man auch in dieser Verbindung den Kohlenstoff vierwertig annehmen konnte. Newlands (135) betrachtet im Jahre 1866 das Kohlenoxyd als bimolekular: O=C=C=O. Die Konsequenz dieser Hypothese ist aber, daß man dann auch die Formeln von z. B. H_2O, NH_3 usw. zu verdoppeln hätte. Ebenfalls ohne Änderung der Atomgewichte bildet nach Ad. Claus' (72) Ansichten das Kohlenstoffatom im CO keine Ausnahme von der konstanten Vierwertigkeit des Kohlenstoffs, denn Ad. Claus ist in bezug auf die Wertigkeit des Kohlenstoffs der Ansicht (142), „unter den zahlreichen bis jetzt bekannten Kohlenstoffverbindungen gibt es keine einzige, für deren Erklärung und Ableitung ein auch nur im entferntesten zwingender Grund vorhanden wäre, in ihm zweiwertigen Kohlenstoff anzunehmen, wenn es sich auch andererseits nicht leugnen läßt, daß viele derselben unter der Annahme von zweiwertigen Kohlenstoffatomen in nicht minder genügender und einfacher Weise ihre Erklärung finden können. Allein, abgesehen davon, daß man bis jetzt wenigstens auch nicht den geringsten Anhaltspunkt dafür hat aufstellen können, wie sich mittelst nur irgend definierbarer oder selbst denkbarer Merkmale das zweiwertige von dem vierwertigen Kohlenstoffatom unterscheiden oder neben ihm erkennen lassen soll, führt die Annahme der wechselnden Valenz für den Kohlenstoff in organischen Verbindungen zu solchen Willkürlichkeiten, ja, ich möchte sagen, zu solch einer Verwirrung, daß man mit ihr für verhältnismäßig nur sehr wenige organische Verbindungen eine sichere Konstitutionsformel abzuleiten imstande ist, und daß sich für weitaus die meisten derselben ein wahres Chaos von Möglichkeiten herausstellt."

Deshalb nimmt er für den Kohlenstoff „aus Utilitätsrücksichten (und nur aus diesen)" in der organischen Chemie keine wechselnde Valenz an, sondern betrachtet sein Atom als stets vierwertig.

Er teilt nicht die Ansicht vieler Autoren, nach der die Valenzen mehrwertiger Atome als a priori getrennt in den

Atomen vorhandene Einzelkräfte betrachtet werden, denn er ist der Ansicht, „daß ein solches Rechnen mit derartigen aprioristischen Bruchteilen von Atomenergie der Natur und der Wahrheit nicht entspricht". Damit steht er also in direktem Gegensatz zu den heutigen durch die Quantentheorie gegebenen Vorstellungen. Claus kann sich — ähnlich, wie im Jahre 1861 Loschmidt — für ein mehrwertiges Elementaratom die ihm angehörende chemische Anziehungskraft nicht anders vorstellen, als „ein a priori zusammengehöriges Ganzes, das erst, wenn das Atom mit andern Atomen in Verbindung tritt, je nach dem Wert der letzteren, sich in eine verschiedene aber begrenzte Zahl von Teilen, und je nach der Natur derselben, in gleich oder verschieden große Teile spalten kann". (184) In bezug auf das CO sagt er: „Warum soll ein Kohlenstoffatom, wenn es unter sonst zur Vereinigung günstigen Verhältnissen mit einer beschränkten Menge Sauerstoff zusammenkommt, seiner einheitlichen Anziehungskraft nicht durch ein Atom Sauerstoff genügen lassen können?"

Wenn also die einheitliche Anziehungskraft eines Kohlenstoffatoms unter der Voraussetzung konstanter Vierwertigkeit des Kohlenstoffs, durch ein Atom Sauerstoff abgesättigt wird, so kann man aus dieser Ansicht die Vorstellung einer Formel $C \equiv O$ folgern. Man kann dies als den ersten Versuch auffassen, die Verbindung Kohlenoxyd durch die Annahme vierwertigen Sauerstoffs zu deuten, eine Hypothese, für die später besonders A. v. Baeyer (1901) eintrat, ebenso Collie (251).

Die Ansicht, daß im Kohlenoxyd sowohl Kohlenstoff als auch Sauerstoff vierwertig wirken könnten, wird später von J. H. Heyes (205) und auch von Jul. Wilh. Brühl (85) ausgesprochen (221).

Besondere Vorstellungen über die Konstitution des Kohlenoxyds äußert J. U. Nef (93). Er setzt die früher besonders von Butlerow gemachten Versuche, CH_2 oder Derivate davon herzustellen*), fort. Bei einer großen Zahl von Reaktionen glaubt er, gezeigt zu haben, daß sie über die Zwischenstufe freier Methylene mit zweiwertigem Kohlenstoff verlaufen, und seiner Meinung nach ist es ihm auch gelungen, mit aller

*Dergl. Versuche wurden auch noch später gemacht, vgl. z. B. Joh. Thiele und Frankland Dent[226]), jedoch immer ohne Erfolg.

Schärfe die Gegenwart eines zweiwertigen C-Atoms in den Isonitrilen nachzuweisen (214). Nef betont mit besonderem Nachdruck die intermediäre Existenz von Methylenverbindungen mit zwei freien Kohlenstoffvalenzen auch bei vielen Reaktionen, die allgemein nicht über freie Radikale gedeutet wurden, denkt sich aber andererseits beständige Verbindungen wie z. B. das Kohlenoxyd, in dem vielfach zwei freie Valenzen als erwiesen galten, in der Weise konstituiert, daß sich die 3. und 4. Valenz intraatomar absättigen in der Art: ⊏ C=O. Nach Nefs Ansicht betätigt also das C-Atom trotzdem im Kohlenoxyd und den Isonitrilen tatsächlich vier Valenzen, er bezeichnet es darin jedoch als zweiwertig.

Wie gezeigt wurde, tauchten derartige Vorstellungen über intraatomare Bindungen bereits bei Kekulé und A. v. Baeyer auf.

Diskussionen verschiedenster Wertigkeitsstufen des Kohlenstoffs.

Neben den Ansichten, daß der Kohlenstoff konstant vierwertig oder zwei- und vierwertig ist, liegen auch Ansichten vor, nach denen der Kohlenstoff mit noch anderen Valenzzahlen wirken könne.

Aus dem Gesetz der multiplen Proportionen folgerte Kolbe, die Valenz müsse variabel sein, und da er, getreu dem Grundsatz von Berzelius, die organischen Verbindungen sich entsprechend aufgebaut dachte, wie die anorganischen, hielt er auch in bezug auf den Kohlenstoff verschiedene Valenzstufen für möglich.

Wie angeführt wurde, hatte Kolbe schon im Jahre 1848 geglaubt, Radikale vom Typus CH_3 isoliert zu haben (50), ebenso Frankland (51) (1849), (1850) (54).

Die Annahme derartiger freier Radikale als Zwischenstufe chemischer Reaktionen wird häufig gemacht. Nach Vorstellungen Franklands (54) (1850) und Borodines (60) (106) können sich diese Radikale unter gegenseitiger Wasserstoffaufnahme und -abgabe disproportionieren, Vorstellungen, die in neuerer Zeit von Wieland zur Wielandschen Regel

(264) erweitert wurden. Kekulé lehnt auch die intermediäre Existenz von diesen Verbindungen mit dreiwertigem Kohlenstoff als „offenbar irrig" ab.

Kolbe ist der konsequenteste Vertreter der Ansicht, daß Verbindungen mit dreiwertigem Kohlenstoff beständig sein können.

Er sagt (97): „Der Kohlenstoff ist nicht ein absolut vieratomiges Element sondern auch zweiatomig (sogar dreiatomig in der Oxalsäure $2HO . C_4O_6$)."

Kolbe war auch als erster der Ansicht, daß die Valenzzahl 4 nicht unbedingt als die Maximalvalenz dieses Elementes anzusprechen sei, „zumal da die Erfahrung vorliegt, daß der Kohlenstoff, den man allgemein höchstens als vieratomig annimmt, noch ein Atom Sauerstoff mehr, über die vier Atome Sauerstoff der Kohlensäure oder über die vier Atome Schwefel des Schwefelkohlenstoffs hinaus bindet". (1860—64) (97). Er hält es sehr wohl für möglich, daß auch Verbindungen mit fünfwertigem Kohlenstoff existenzfähig wären und sagt darüber (1870) (161): „Jedes Element besitzt eine höchste Sättigungscapacität (Valenz). Ob wir diese vom Kohlenstoff, Schwefel, Stickstoff u. a. bereits kennen und ob es nicht Verbindungen gibt, worin der Kohlenstoff als fünfwertiges . . . Element fungiert, ist eine offene Frage." Eine derartige Verbindung liegt seiner Ansicht nach später vor in dem „Kohlensulfidsauren Äthyloxyd, Kohlensulfidsäureäther: $(CS_2)\ OC_2H_5$. Namen und Formel drücken die Vorstellung aus, daß das Kohlensulfid in der Verbindung als einwertiges Radikal fungiert, und daß also der Kohlenstoff nicht bloß zwei- und vierwertig sondern auch fünfwertig sein kann" (189) (1883).

Kolbe war allgemein Gegner aller vermeidbaren Hypothesen und war sich darüber klar, daß man über die Ursache der Valenz „nicht das Mindeste" wisse. Schon deshalb konnte man seiner Meinung nach nichts darüber wissen, wo die Bindungen eines Moleküls liegen, und so bekämpfte er die Darstellung chemischer Bindungen durch Bindungsstriche. „Wenn Methyl in der Zusammensetzung der Ameisensäure oder in dem Methylalkohol an Stelle des Radikalwasserstoffs eintritt, so ist es nicht das Kohlenstoffatom desselben, welches sich an den Kohlenstoff der genannten Verbindungen anlagert, sondern es

ist das Individuum Methyl, welches als solches, als Ganzes, das Individuum Wasserstoff substituiert." „Das Methyl ist, wie das Atom Wasserstoff, ein ungesättigtes einwertiges Radikal, einwertig, wie wir annehmen, deshalb, weil von den vier Valenzen des Kohlenstoffs eine noch ungesättigt ist, woraus jedoch nicht folgt, daß es die eine leere Stelle am Kohlenstoffatom ist, an welche ein anderes Atom mit ebenfalls leerer Stelle sich anhakt oder anklebt." (182) (1881).

Während Kolbe als höchste bekannte Wertigkeitsstufe für den Kohlenstoff Fünfwertigkeit annimmt, werden diesem Element von anderen Autoren noch höhere Wertigkeitsstufen zugesprochen.

Landolph schließt im Jahre 1883 aus den Verbindungen

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CO.HF \\ CH_3 \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CH_3 \\ CO.2HF \\ CH_3 \end{matrix}$$

auf Sechswertigkeit des Kohlenstoffs. (188)

Aus anderen Gründen, aus seinen spectrometrischen Messungen, folgert Kannonnikoff (90) (239) eine Sechswertigkeit des Kohlenstoffs. Nach seiner Ansicht kann der Kohlenstoff bei entsprechenden Änderungen der Temperatur und des Druckes seine Valenz ändern und sich aus einem vierwertigen in ein sechswertiges Element verwandeln, sodaß in diesem Zustande normales Hexan übergeht in

$$\begin{matrix} CH_4{:}CH_2{:}CH.CH_2.CH{:}CH_4 \\ VI \quad VI \qquad\qquad VI \end{matrix}$$

Es scheint sogar möglich, daß der Kohlenstoff eine noch höhere Valenzzahl als sechs betätigen kann. Nach Paul Walden (239) „kann man aus den Polyhalogenverbindungen des Triphenylmethylbromids $(C_6H_5)_3CBr.X_4$ selbst eine Achtwertigkeit des Kohlenstoffs ableiten".

Es werden also von diesen Autoren für den Kohlenstoff alle Wertigkeitsstufen von eins bis acht angenommen, mit Ausnahme einer Siebenwertigkeit.

Nach Abegg (101) besitzt der Kohlenstoff im ganzen acht Valenzen, vier normale und vier Kontravalenzen (1904 und 1905) (249) (253), die Betätigung der einen Valenzart behindert

jedoch die der andern in der Weise, daß die Anzahl der betätigten Valenzen vier nicht übersteigt.

Abegg folgerte seine Theorien besonders aus der Betrachtung des periodischen Systems der Elemente.

Kritische Betrachtungen der Wertigkeitslehre von Mendelejeff und Clarke und Erkenntnis der Wertigkeit als Funktion der Bedingungen.

In den Jahren 1869/70 erfolgte durch Lothar Meyer (**54**) (160) und unabhängig davon durch Mendelejeff (**62**) (deutsch: im Jahre 1872) (169) die Aufstellung des periodischen Systems der Elemente, dessen fundamentale Bedeutung erst allmählich anerkannt wurde. Diese Forscher stellten fest, daß die gesamten chemischen Eigenschaften der Elemente Funktionen ihrer Atomgewichte sind.

Während in Lothar Meyers Tabelle der Kohlenstoff an der Stelle der vierwertigen Elemente steht, er ihn aber daneben auch als mitunter mit weniger Valenzen wirkend ansieht (125) (1864), nimmt Mendelejeff ausführlich zur Wertigkeitslehre kritisch Stellung.

Nach ihm stellt das periodische Gesetz die Grenze für Sauerstoffverbindungen fest und hebt so einen wichtigen Mangel der Wertigkeitslehre auf.

Mendelejeff war Gegner aller irgendwie vermeidbaren Hypothesen und somit auch Gegner der Wertigkeitslehre, schon deshalb, weil es seiner Ansicht nach kein Kriterium für die Grenze zwischen Atom- und Molekülverbindungen*) gibt, während durch diese Lehre willkürlich Grenzen gezogen werden.

Die Lehre von der Wertigkeit basiert auf den Wasserstoff- und Sauerstoffverbindungen der Elemente, aber, sagt Mendelejeff, „was verbürgt uns denn, daß nicht auch Wasserstoff und Sauerstoff vielwertig sind? Der Anfang zum Verfall dieser Lehre ist durch die Annahme von der veränderlichen Wertigkeit, von den freien Affinitäten, von der latenten Wertigkeit gemacht, denn die Grundprinzipien haben dadurch ihren Halt verloren".

*) Dieselbe Ansicht vertritt später G. B. Kaufmann[265]).

Ebenso lehnt er — wie auch K o l b e — die Lehre von den Bindungen ab.

„Nachdem die besagte Lehre durch Annahme der veränderlichen Wertigkeit das Verdienst eines streng wissenschaftlichen Systems eingebüßt hat, und zum schematischen Ausdruck des Begriffs der Äquivalente geworden ist, könnte sie doch ihren Platz in der Wissenschaft behaupten, als anschauliche Vorstellung beim Auseinandersetzen der Lehre über die Verbindungsformen, wenn nicht in dieselbe die Vorstellung von der B i n d u n g der Elementaratome im Molekül durch Teile ihrer Affinität aufgenommen wäre. Dieser Teil der Wertigkeitslehre ist mit den viel sichereren Vorstellungen vom Bau der Materie, von den Attractionsgesetzen, schon gar nicht in Einklang zu bringen und daher ganz zu verwerfen."

Nach M e n d e l e j e f f hat man sich die Atome im Molekül in einem gewissen beweglichen Gleichgewichtszustande von gegenseitiger Einwirkung aufeinander vorzustellen; das ganze System wird durch Kräfte, welche jedem einzelnen Teil zukommen, zusammengehalten; „denn man kann sich nicht vorstellen, daß gewisse zwei Teile eines Ganzen bloß unter dem Einfluß eines dritten Teiles und keinem gegenseitigen Einfluß stehen sollten, besonders, wenn alles, was wir von diesen zwei Teilen wissen, auf eine deutliche und beständig stattfindende gegenseitige chemische Einwirkung derselben hinweist. Nimmt man im CH_4 ein Zusammenhalten der 4H bloß durch das eine Kohlenstoffatom an, so hat diese Vorstellung nichts Unwahrscheinliches an sich. Wenn aber ein H durch Cl ersetzt wird, so ist schwer anzunehmen, daß die vier Atome (H_3Cl) bloß vermittelst Kohlenstoff gebunden sein sollten, daß das gegenseitige Anziehungsvermögen von H und Cl ohne Einfluß bleiben sollte im Verlaufe der Reaktion oder nach derselben".

M e n d e l e j e f f nimmt also an, daß z. B. die an Kohlenstoff gebundenen Atome H und Cl auch aufeinander einwirken, und zwar durch die gleiche Art von Kräften, welche sie an den Kohlenstoff binden. Hierin steckt die Vorstellung von der U n t e r t e i l u n g d e r V a l e n z und v o n P a r t i a l v a l e n z e n. Ebenso erkennt er keinen Unterschied zwischen Atom- und Molekülverbindungen an, denn nach seiner Meinung

sind es dieselben Kräfte, welche diese wie jene zusammenhalten und es läßt sich keine Grenze ziehen.

Auch Kekulé äußerte (130) schon viel früher als Mendelejeff die Vorstellung, daß sich die Atome eines Moleküls, die nicht untereinander verbunden sind, gegenseitig beeinflussen, ebenso A. v. Baeyer (140).

Während aber Mendelejeff dazu kam, die ganze Wertigkeitslehre zu verwerfen, war gerade Kekulé ihr eifrigster Anhänger.

Wie Mendelejeff so unterzieht im Jahre 1871 auch Frank Higglesworth Clarke (80) die Grundlagen der Wertigkeitslehre einer kritischen Betrachtung, die in ihren Gedankengängen und Konsequenzen den Betrachtungen Mendelejeffs teilsweise verwandt ist (162).

Er wirft die Frage auf, wieweit wir überhaupt berechtigt sind, den verschiedenen Elementen als spezifische Eigenschaft bestimmte atombindende Kräfte zuzuschreiben, und wenn solche Kräfte bestehen, wieweit wir von ihnen Kenntnis haben. Derartige Kräfte kann man nach Clarke in verschiedener Weise annehmen:

„First we may suppose each element to have a definite, invariable atomicity. Second it may be hold that the atomicity of a substance varies with certain known or ascertainable limits. And third, it may be said that the atomicity of each element can vary to any extent below a certain definite maximum, whether we are able to attach any value to such a maximum or not."

Der ersten Annahme widerspricht jedoch, daß sich zwei Elemente in verschiedenen Proportionen miteinander verbinden könen. Die Hilfshypothese, daß Verbindungen, die nicht ohne weiteres mit der Annahme konstanter Wertigkeit zu deuten sind, als Molekülverbindungen anzusprechen seien, nimmt nach Clarkes Meinung der ganzen Wertigkeitslehre ihren Halt, denn wenn es gelänge, z. B. CH_2 darzustellen, könnte man entsprechend schließen, daß der Kohlenstoff stets zweiwertig sei und etwa CH_4 als Molekülverbindung ansehen von der Form: $CH_2.H_2$.

Die Vergleichsbasis zur Feststellung der Wertigkeit ist der Wasserstoff, der als einwertig betrachtet wird. Macht man nun

die zweite mögliche Annahme, also die des Wechsels der Wertigkeit, dann fehlt jede Grundlage zur Bestimmung der Atomigkeit, weil es inconsequent wäre, für alle Elemente und nur nicht für den Wasserstoff wechselnde Wertigkeit anzunehmen. Auf diese Inkonsequenz in der Wertigkeitslehre wies auch Mendelejeff hin.

Das einzige, was man nach Clarkes Ansicht wirklich weiß, ist, ein Atom kann sich nicht mit unbegrenzt vielen andern verbinden, sondern „there must be a limit somewhere, we may not be able to say where it is, and although it may possibly vary with circumstance of temperature and pressure".

Hier weist also auch Clarke schon auf die mögliche Abhängigkeit der Wertigkeit von Temperatur und Druck hin und vertritt damit eine Ansicht, die später mit besonderem Nachdruck von Vant Hoff vertreten wurde.

Auch über die Grenzen der Wertigkeit*) des Kohlenstoffs weiß man nach Clarke nichts, worauf auch Kolbe hinwies. Wie Naquet bereits (1864), trotzdem keine Sauerstoffverbindungen mit höherer Wertigkeitsstufe des Sauerstoffs als zwei bekannt waren, es im Prinzip für durchaus möglich und überdies aus Analogiegründen für wahrscheinlich hielt, daß der Sauerstoff auch vierwertig auftreten könne, so läßt Clarke die Möglichkeit zu, daß auch der Kohlenstoff höherwertig als vierwertig sein kann: „We cannot say, that in CH_4 carbon is saturated, or, in other words, excerts its greatest atom-fixing or combining power, for we have no positive knowledge but that there may yet be discovered a CH_5 or even a CH_{10}. Such future discoveries may be improbable, but we have no adequate reasons of asserting them to be impossible."

Nach Clarke kann also der Kohlenstoff möglicherweise in jeder Wertigkeitsstufe auftreten von etwa zwei bis mindestens zehn, wenn er auch meistens wohl nur vier Valenzen betätigt. Er sieht in der ganzen Wertigkeitslehre kein Gesetz, denn sie erklärt nichts und hat viele Fehler. Aber schließlich ist sie seiner Meinung nach doch von großem Nutzen für mnemneotechnische Zwecke, „although it is liable at any mo-

*) Dieselbe Ansicht äußert im Jahre 1867 W Gibbs[141]), der ebenfalls die Grenze zwischen Atom- und Molekülbindung für willkürlich hielt.

ment to be supplanted by the invention or discovery of thomething better."

Die Vorstellung, daß die Affinität, also die valenzbedingende Kraft, von der Temperatur abhängig sei, findet sich schon vor Clarke bei H. L. Buff.

Nach Buffs Ansicht ist der Kohlenstoff zwei- und vierwertig*) (136) (143). Vor allem auch im Kohlenoxyd scheint ihm der Kohlenstoff unbedingt zweiwertig, „die öfters gebrauchte Ausdrucksweise, Kohlenoxyd und Stickoxyd seien unvollständig gesättigte, mit Lücken behaftete Verbindungen, gibt zu, daß in diesen Körpern der Kohlenstoff nicht mit vier, und der Stickstoff nicht mit drei Affinitäten wirksam angenommen werden könne, sucht daneben aber die Annahme absoluter Atomigkeit bei diesen Elementen durch Unklarheit zu retten" (148).

Über das Wesen der Affinität sagt er (148): „Vielleicht finden wir, wenn wir das tiefe Geheimnis des Wesens der Affinität erkennen, daß sie eine je nach der Anzahl der tätigen Verwandtschaftseinheiten mehr oder weniger gehemmte Bewegung der Atome ist.

„Zu dieser Vorstellung führt das Auftreten von Wärme beim Statthaben chemischer Vereinigung — Verwandlung mechanischer Bewegung in Wärme — das, wie es scheint, geringere spezifische Volumen flüssiger Verbindungen hochwertiger Elemente und die geringe spez. Wärme solcher Verbindungen in festem Zustand; ferner auch die Zersetzung chemischer Verbindungen bei Erhöhung der Temperatur oder Erniedrigung des Druckes, wodurch die Kraft, welche die Bewegung der Atome in den zusammengesetzten Molekülen zu hemmen scheint, — die Affinität — überwunden werden kann."

Buff äußert hier Vorstellungen über eine dynamische Hypothese der Affinität, ähnlich wie Kekulé später in seiner Schwingungstheorie.

Wichtig ist auch bei Buff die Idee, die Wertigkeit sei eine Funktion des Druckes und der Temperatur.

Die Vorstellung, daß die Wertigkeit als Funktion der Temperatur zu betrachten sei, taucht bei Buff nicht zum

*) desgleichen nach Tollens (74) (131), nach Paterno (84) (155), Lieben (68) (156), Alexander Crum Brown (70) (146).

ersten Male auf, sondern findet sich schon im Jahre 1867 in C. M. Guldberg (67) und P. Waages (59) „Untersuchungen über die chemischen Affinitäten" (138). Dort heißt es: „Die Wärme strebt, die Atome zu trennen und demgemäß alle Atomgruppen zu zersetzen. Die Affinität zwischen zwei Körpern ist veränderlich mit der Temperatur und zwar in verschiedener Weise für die verschiedenen Stoffe." — „Es ist höchst wahrscheinlich, daß alle Stoffe durch genügend hohe Temperatur in ihre einfachen Elemente zerlegt werden würden."

Die Vorstellung, daß die Wertigkeit als Funktion der Temperatur aufzufassen sei, wird besonders von van't Hoff vertreten, dem auch vielfach die Priorität darüber zugeschrieben wird. In seinen „Ansichten über die organische Chemie" (1881) (183) äußert er:

„Zieht man in Betracht, daß die Schwingungsgröße von Atombewegungen von der Temperatur bedingt wird, so führt obige Anschauung zu dem tatsächlich gestützten Schlusse, daß Temperaturzunahme die Anzahl der Valenzen verkleinert, die Affinitätserscheinungen abschwächt, also die gegenseitige Atomwirkung allmählich zur einfachen Gravitationsäußerung zurückführt. Tatsache ist, daß es eine obere Temperaturgrenze gibt, wobei von chemischer Wirkung nicht mehr die Rede ist, Tatsache ist auch, daß im entgegengesetzten Falle die Erscheinungen sich ungeheuer komplizieren, zweifelsohne dadurch, daß bis dahin übersehene Valenzen zur Geltnug kommen."

Hiernach ist der Kohlenstoff im allgemeinen vierwertig, doch kann er bei höheren Temperaturen vier- bis nullwertig auftreten, bei tieferen Temperaturen kann er danach möglicherweise höher- als vierwertig sein.

Wie van't Hoff so betont auch Billiter besonders die Abhängigkeit der Wertigkeit von der Temperatur.

Nach Jean Billiter (105) (250) (1904) ist der Valenz eines elementaren Atoms a priori keine Grenze gesetzt, doch wird die Wahrscheinlichkeit für die Bildung einer Verbindung, in welchem einem Element eine sehr große Valenz zukommt, sehr klein. Der Kohlenstoff ist zwar bei Zimmertemperatur fast genau vierwertig, wofür die organische Chemie überaus zahlreiche Beispiele gibt, bei der Temperatur des elektrischen Flammenbogens ist er vorwiegend zweiwertig. „Selbst die

eifrigsten Vertreter der konstanten Valenz werden sich ja kaum dazu verstehen, Kohlenstoff bei hoher Temperatur als vierwertig anzusprechen, wenn sie beobachten, daß unter diesen Verhältnissen nur Verbindungen entstehen, in denen der Kohlenstoff zwei Valenzen ausübt, Verbindungen des vierwertigen Kohlenstoffs also in solche des zweiwertigen übergehen, denn aus CO_2 entsteht CO und Acethylen aus Methan, Äthan, Äthylen usw. und es ist wohl möglich, daß bei der Temperatur des Lichtbogens CH-Moleküle beständig sind. Es fragt sich, ob Calciumcarbid z. B. nicht im Moment des Entstehens als eine Verbindung des einwertigen Kohlenstoffs anzusehen ist."

Nach Billiter durchläuft also die Wertigkeit des Kohlenstoffs alle Stufen von 1 bis 4, eine Vorstellung, die zuerst Buff äußerte, von der er jedoch wieder abkam, trotzdem er ebenfalls Abhängigkeit der Wertigkeit von Temperatur und Druck annahm.

Darüber hinaus kann nach Billiters Ansicht der Kohlenstoff möglicher- wenn auch unwahrscheinlicherweise eine unbegrenzt hohe Anzahl von Valenzen betätigen, während Clarke die Maximalvalenz des C-Atoms als möglicherweise sehr hoch, aber doch begrenzt ansah.

Autorenverzeichnis.

1. Nicolas Lemery, 1645—1715, Paris.
39. Lord Lyon Playfair, 1819—1898, Prof. d. Chemie, Minister f. d. Volksschulwesen, London.
41. Joseph Loschmidt, 1821—95, Prof. d. Physik, Wien (Loschmidtsche Zahl).
45. Richard August Carl Emil Erlenmeyer (sen.) 1825—1909, Prof. d. Chemie, München.
50. Heinrich Ludwig Buff, 1828—1872, Prof. Hannover, Göttingen, Berlin, Prag.
51. Alexander Michailowitsch Butlerow, 1828—1886, Prof. d. Chemie, Kasan, Petersburg.
53. William Odling, geb. 1829, Prof., London, Oxford.
54. Lothar Meyer, 1830—1895, Prof. d. Chemie, Tübingen.
56. Charles Friedel, 1832—1898, Prof., Paris.
58. Adolphe Perrot, 1833—1887, Dr., Industrieller, Paris u. Genf.
59. Peter Waage, 1833—1900, Prof. d. Chemie, Christiania.
61. Alfred Naquet, 1834—1916, Prof., Paris, Palermo, später Politiker.
62. Dimitrij Iwanowitsch Mendelejeff, 1834—1907, Prof. d. Chemie, Petersburg.
63. James Alfred Wanklyn, geb. 1834, Lektor d. Chemie a. d. London Institution.
64. Adolf v. Baeyer, 1835—1917, Prof. a. d. Gewerbeakademie, Berlin, dann Straßburg, München.
65. Rudolf Fittig, 1835—1910, Prof. d. Chemie, Göttingen, Tübingen, Straßburg.
66. Johannes Wislicenus, 1835—1902, Prof. d. Chemie, Leipzig.
67. C. M. Guldberg, 1836—1902, Prof. d. angew. Mathematik, Christiania.
69. Hans Hübner, 1837—1884, Prof., Göttingen.
70. Alexander Crum Brown, geb. 1838, Prof. d. Chemie, Edinburgh.
72. Adolf Claus, 1840—1900, Prof. d. Chemie, Freiburg.
74. Bernhard G. Tollens, 1841—1918, Prof. d. Agrikulturchemie, Göttingen.
75. Sir James Dewar, 1842—1923, Prof. d. Chemie, Royal Institution, London.
79. J. Achille Le Bel geb. 1847, Privatmann in Paris. † 1930.
80. Frank Higglesworth Clarke, geb. 1847, Prof. d. Mineralchemie a. d. Universität Washington. † 1931.
82. K. A. Aug. Michaelis, 1847—1916, Prof. d. Chemie, Pharm., Rostock.
84. Emanuele Paterno di Sessa, geb. 1847, Prof. d. org. Chemie, Rom. † 1935.
85. Julius Wilhelm Brühl, 1850—1911, Prof., Heidelberg.
87. Jacobus Henricus van't Hoff, 1852—1911, Prof. d. Chemie, Utrecht, Amsterdam, Berlin.
89. Wihelm Ostwald, 1853—1932, Prof. d. phys. Chemie, Leipzig.
90. Inokentij Iwanowitsch Kannonnikoff, 1854—1901, Prof., Moskau, Kasan.
93. John Ulric Nef, 1862—1915, Prof. d. Chemie, Lafayette, Worcester, Chicago.
105. Jean Billiter, geb. 1877, Prof. d. physikal. Chemie, Wien.

Literaturverzeichnis.

1. Lomonossow: Phys. chem. Abhandl. 1741. Ostwalds Klassiker Bd. 178.
35. Regnault: Ann. 14,22 (1835).
37. Berzelius: Lehrb. 3. Aufl. Bd. V, 4 (1835).
50. Kolbe: Ann. 69, 257 (1849).
51. Frankland: Ann. 71, 171 (1849).
54. Frankland: Ann. 74, 41 (1850).
56. Kolbe: Ann. 75, 216 (1850).
74. Berthelot: Ann. Ch. Ph. (3) 44, 348 (1855).
82. Butlerow: Ann. 101, 375 (1857).
85. Perrot: Ann. Ch. Ph. (3) 49, 94 (1857).
86. Kekulé: Ann. 106, 129. (1858).
94. Kekulé: Lehrb. Bd. I (1859).
95. Harnitz-Harnitzky: Compt. rend. 48, 649 (1859).
96. Kolbe: Über den natürlichen Zusammenhang der organischen mit den anorganischen Verbindungen. Ann. 113, 293 (1860).
97. Kolbe: Lehrb. d. org. Chemie II, 578 (1860—64).
98. Butlerow: Ann. 120, 356 (1861).
99. Butlerow: Zeitschr. f. Chem. 4, 465 (1861).
100. Butlerow: Zeitschr. f. Chem. 4, 549 (1861).
101. Kekulé: Zeitschr. f. Chem. 4, 587 (1861).
102. Loschmidt: Chemische Studien. Constitutionsformeln in graphischer Darstellung. Ostw. Klass. Bd. 190. (1861).
103. Emil Erlenmeyer (sen.): Zeitschr. f. Chem. 5, 519 Fußn. (1862).
104. Emil Erlenmeyer (sen.): Zeitschr. f. Chem. 5, 28 (1862).
105. Emil Erlenmeyer (sen.): Zeitschr. f. Chem. 5, 233 (1862).
106. A. Borodine: Zeitschr. f. Chem. 5, 519 (1862).
107. Kekulé: Bull. Acad. Roy. Belg. (2) 13, 363 (1862).
108. Wislicenus: Ann. 138, 2 (1863).
109. Butlerow: Zeitschr. f. Chem. 6, 11 (1863).
110. Kekulé: Zeitschr. f. Chem. 6, 12 (1863).
111. Emil Erlenmeyer (sen.): Zeitschr. f. Chem. 6, 21 (1863).
112. Butlerow: Zeitschr. f. Chem. 6, 509 (1863).
113. Emil Erlenmeyer (sen.): Zeitschr. f. Chem. 6, 732 (1863).
115. Emil Erlenmeyer (sen.): Zeitschr. f. Chem. 7, 3 (1864).
116. Emil Erlenmeyer (sen.): Zeitschr. f. Chem. 7, 11 (1864).
117. Kekulé: Zeitschr. f. Chem. 7, 69 (1864).
118. Rochleder: Zeitschr. f. Chem. 7, 261 (1864).
119. Butlerow: Zeitschr. f. Chem. 7, 513 (1864).
120. Emil Erlenmeyer (sen.): Zeitschr. f. Chem. 7, 630 (1864).
121. Würtz: Zeitschr. f. Chemie. 7, 677 (1864).
122. Naquet: Zeitschr. f. Chem. 7, 686 (1864).
123. Emil Erlenmeyer (sen.): Zeitschr. f. Chem. 7, 690 (1864).
124. Williamson: Zeitschr. f. Chem. 7, 700 (1864).
125. Lothar Meyer: Die modernen Theorien der Chemie, Breslau 1864, S. 109 und 113.
129. Kekulé: Lehrb. d. org. Chemie Bd. II (1866).
130. Kekulé: Ann. 137, 129 (1866).
131. Tollens: Ann. 137, 311 (1866).
132. Wanklyn: Phil. Mag. 31, 283 (1866).

133. Wanklyn: Journ. chem. Soc. 19, 15 (1866).
134. Claus: Ber. d. naturf. Ges. i. Freiburg Bd. IV. 134 (1866).
135. Newlands: Chem. News 13, 229 (1866).
136. Buff: Grundlehren der theor. Chemie, Erlangen 1866, z. B. S. 67.
137. Dewar: Proc. of the Roy. Soc. of Edinburgh 1866/67 S. 82.
138. C. M. Guldberg u. P. Waage: Untersuchungen über die chemischen Affinitäten. (Universitätsprogramm für das 1. Semester 1867) Ostw. Klass. Bd. 104, S. 16.
139. Kekulé: Zeitschr. f. Chem. N. F. 3, 214 (1867).
140. Ad. v. Baeyer: Ann. suppl. 5, 85 (1867).
141. W. Gibbs: Liebigs Jahresber. f. d. Jahr 1867 S. 27.
142. Claus: Die Grundzüge der modernen Theorie in der organ. Chemie 1867.
143. Buff u. Geibel: Ann. 145, 110 (1868).
146. A. Crum Brown: Proc. of the Roy. Soc. of Edinburgh 1868/69 S. 518.
148. Buff: B. 2, 142 (1869).
154. Blomstrand: Chemie der Jetztzeit. 1869.
155. Paterno: Zeitschr. f. Chem. N. F. 6, 88 (1870).
156. Lieben: Zeitschr. f. Chem. N. F. 6, 639 (1870).
157. A. v. Baeyer: B. 3. 63 (1870).
158. Kekulé und Zincke: B. 3, 129 (1870).
160. Lothar Meyer: Ann. Suppl. 7, 354 (1870).
161. Kolbe: Journ. f. prakt. Chemie (2) 1, 435 (1870).
162. Clarke: Chem. News 23, 89 (1871).
164. Kekulé: Artikel „Aequivalent und Aequivalenz" in „Neues Handwörterbuch d. Chemie" von Herm. Fehling, 1871.
165. A. Claus: Journ. f. prakt. Chemie N. F. 3. 267 (1871).
166. A. Michaelis: B. 5, 48 (1872).
167. A. Michaelis: Ann. 162, 9 (1872).
168. Kekulé: Ann. 162, 77 (1872).
169. Mendelejeff: Ann. Suppl. 8, 519 (1872).
171. H. Hübner u. Post: Ann. 169, 66 (1873).
172. van't Hoff: Vorschlag zur Ausdehnung der gegenwärtig in der Chemie gebrauchten Strukturformeln in den Raum nebst einer damit zusammenhängenden Bemerkung über die Beziehung zwischen dem optischen Drehvermögen und der chemischen Konstitution organischer Verbindungen. 1874.
173. J. Achille Le Bel: Bul de la Soc. chim. (2) 22, 337 (1874).
174. Fittig: B. 9, 119 (1876).
175. Fittig: B. 10, 513 (1877).
176. Fittig: Ann. 188, 42 (1877).
177. Kekulé: „Die wissenschaftlichen Ziele und Leistungen der Chemie" Rede, gehalten b. Antritt d. Rektorats d. Rhein. Friedr.-Wilh. Universität am 18. Okt. 1877.
178. Fittig: Ann. 195, 176 (1879).
182. Kolbe: Zur Entwicklungsgeschichte d. theoret. Chemie, Leipzig, 1881.
183. van't Hoff: Ansichten über die organische Chemie 1881.
184. Claus: B. 14, 432 (1881).
188. Landolph: Compt. rend. 96, 580 (1883).
189. Kolbe: Kurzes Lehrb. d. organ. Chemie, Bd. II S. 83 (1883).
194. A. v. Baeyer: B. 18, 1277 (1885).
205. I. H. Heyes: Phil. Mag. (5) 25, 221 (1888).
206. Victor Meyer: Ergebnisse und Ziele der Stereochemie, B. 23, 571 (1890).
208. Kekulé: B. 23, 1302 (1890).
214. I. U. Nef: Ann. 270, 207 (1892).
219. Wanklyn: Chem. News 70, 88 (1894).
220. Wanklyn u. Cooper: Phil. Mag. (5) 37, 495 (1894).
221. Brühl: B. 28, 2847 (1895).

226. Joh. Thiele u. Frankl. Dent: Ann. 302, 245 (1898).
239. Walden: B. 35, 2018 (1902).
249. Abegg: Zeitschr. f. anorg. Chem. 39, 330, (1904).
250. Billiter: Monatsh. 25, 746 (1904).
251. Collie: Journ. chem. Soc. 85, 971 (1904).
253. Abegg: Journ. f. prakt. Chem. 72, 201 (1905).
264. Wieland: Ann. 381, 202 (1911).
265. B. Kaufmann: Valenzlehre (Stuttgart, 1911) S. 338.
269. Ernst Cohen: van't Hoff (1912).
286. Wilh. Ostwald: Große Männer. — Studien zur Biologie des Genies. 6. Aufl. (1927) Leipzig.
288. Rich. Anschütz: August Kekulé (1929).
292. Rich. Anschütz: August Kekulé S. 255.

Vorstehende Arbeit entstand unter der Leitung meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Geheimen Regierungsrat Professor Dr. Georg Lockemann, Direktor der chemischen Abteilung im pr. Institut für Infektionskrankheiten „Robert Koch" Berlin. Seine getreue Fürsorge und Beratung danke ich ihm von Herzen.

Lebenslauf!

Am 25. Mai 1902 wurde ich, Eva Grund, Tochter des Rektors der ev. Volksschule Theodor Grund und seiner Ehefrau Selinde geb. Hübner, zu Marienburg/Westpr. geboren. Dort besuchte ich von Ostern 1908 bis Ostern 1911 die evangelische Volksschule, danach bis Ostern 1918 das Städt. Lyceum, anschließend das Städt. Oberlyceum der Luisenschule zu Marienburg, das ich Ostern 1922 mit dem Zeugnis der Lehrbefähigung für Lyceen einschließlich Mittel- und Volksschulen verließ. Ab Ostern 1922 studierte ich vier Semester an der Universität Göttingen Chemie, anschließend bis zum Herbst 1925 drei Semester an der Universität Berlin. Hier legte ich die Verbandsprüfungen ab und erwarb im Herbst 1924 durch eine als Extraneer an der Elisabeth-Oberrealschule zu Berlin abgelegte Ergänzungsprüfung in Mathematik, Physik und Chemie das Abiturientenzeugnis für Oberrealschulen. Vom Herbst 1925—29 arbeitete ich bei den Rütgerswerken A.G. im Wissenschaftlichen Laboratorium in Berlin als wissenschaftliche Hilfsarbeiterin. Meine Promotionsarbeit machte ich in Berlin unter der Leitung von Herrn Geh. Reg. Rat Professor Dr. Georg Lockemann.